Zur Kenntnis der Isonitrosoketone.

Eine Darstellungsweise des Diamidoacetons.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

von der

philosophischen Facultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

genehmigt und nebst den beigefügten Thesen

öffentlich zu verteidigen

am 6. März 1895

von

Georg Kalischer

aus Berlin.

Opponenten:

Herr Dr. jur. M. Landsberger, Referendar.
» » med. O. Kalischer, pract. Arzt.
» » phil. A. Neumann, Assistent a. physiol. Instit.

Berlin 1895.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade)

Stallschreiberstr. 45/46.

Meiner Mutter!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535707_0217

Allgemeiner Teil.

Isonitrosoketone sind zuerst durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Acetessigester und dessen Homologen erhalten worden. Victor Meyer hatte gefunden, dass Nitroäthan[1])

$$CH_2(NO_2).CH_3,$$

in welchem ein Wasserstoffatom der Methylengruppe durch den acidificierenden Einfluss der Nitrogruppe gegen Natrium austauschbar ist, mit salpetriger Säure unter Wasseraustritt eine Nitroso-Verbindung, die Aethylnitrolsäure[2])

$$HON = \overset{CH_3}{\overset{|}{C}}.NO_2$$

liefere. Diese Beobachtung legte ihm die Vermutung nahe, dass auch der Acetessigester,

$$CH_3.CO.CH_2.COOC_2H_5,$$

in dem infolge der Nähe zweier Carbonyl-Gruppen, analog dem Nitroäthan, ein Wasserstoffatom der Methylengruppe durch Metall ersetzbar ist, ein gleiches Verhalten gegen salpetrige Säure zeigen würde. Der Versuch bestätigte diese Annahme. Die alkalische Lösung des Acetessigesters wurde mit einem Molekül Natriumnitrit versetzt; aus der sodann angesäuerten Lösung liess sich durch Ausäthern eine Verbindung von ausgezeichneter Krystallisationsfähigkeit gewinnen, die sich durch Analyse und Verhalten als Isonitrosoacetessigester[3]) von der Formel:

$$CH_3.CO.C(NOH).COOC_2H_5$$

(zuerst: $CH_3.CO.CH(NO).COOC_2H_5$)

auswies.

---

[1]) V. Meyer, Ann. **171**, 19.
[2]) V. Meyer, Ann. **175**, 98.
[3]) V. Meyer, Berichte **10**, 2076.

Lässt man Isonitrosoacetessigester in alkalischer Lösung einige Zeit stehen, so tritt Abspaltung von Kohlensäure und Alkohol ein, und nach dem Ansäuern erhält man das Isonitrosoaceton[1]),

$$\begin{array}{rcl} & & CH_3 . CO . CH(NOH): \\ CH_3 . CO . C(NOH) . COO C_2 H_5 & = & CO_2 + C_2 H_5 OH \\ + H \qquad OH & & + CH_3 . CO . CH(NOH). \end{array}$$

Die einfach alkylierten Acetessigester[2])

$$CH_3 . CO . CHR . COO C_2 H_5 \quad (R = \text{Alkyl})$$

geben nach dem obigen Verfahren direkt, unter Verlust von Kohlensäure und Alkohol, Isonitrosoketone, denen die Konstitution:

$$CH_3 . CO . C(NOH) . R$$

zukommen muss.

Claisen hat die Isonitrosoketone aus den Ketonen[3]) selbst gewonnen, indem er sie bei Gegenwart von Natriumäthylat oder konzentrierter Salzsäure mit Amylnitrit kondensierte. Die Reaktion verläuft bei dem niedrigsten Gliede nach der Formel:

$$CH_3 . CO . CH_3 + C_5 H_{11} NO_2 = C_5 H_{11}(OH) + CH_3 . CO . CH(NOH).$$

Es entsteht also dasselbe Isonitrosoaceton, das V. Meyer aus Acetessigester erhalten hatte. Die Homologen des Acetons sind gleichfalls der Nitrosierung nach dem Claisen'schen Verfahren zugänglich, wofern an einem der Carbonyl-Gruppe benachbarten Kohlenstoffatome mindestens zwei Wasserstoffatome haften. Wenn an beiden mit der CO-Gruppe verbundenen Kohlenstoffatomen je zwei Wasserstoffatome haften, sind für den Verlauf der Nitrosierung zwei Möglichkeiten gegeben. So wird die aus einem Keton von der Konstitution:

$$R . CH_2 . CO . CH_3$$

entstehende Isonitroso-Verbindung entweder

$$1. \quad R . CH_2 . CO . CH(NOH)$$

oder

$$2. \quad R . C(NOH) . CO . CH_3$$

zu formulieren sein. A priori lässt sich über diese beiden Formeln keine Entscheidung treffen.

Nun besitzen aber die nach dem V. Meyer'schen Verfahren aus den Homologen des Acetessigesters:

$$CH_3 . CO . CHR . COO C_2 H_5$$

---

[1]) V. Meyer u. Züblin, Berichte **11**, 695.

[2]) V. Meyer u. Züblin, Berichte **11**, 322.

[3]) Claisen, Berichte **20**, 252, 655; u. Manasse, Berichte **20**, 2194; **22**, 526.

hergestellten Isonitrosoketone nach ihrer Bildungsweise unzweifelhaft die durch Formel 2 angedeutete Zusammensetzung. Aus der eventuellen Identität oder Ungleichheit der auf verschiedenen Wegen gewonnenen Körper sollte man demgemäss mit Sicherheit feststellen können, welche von beiden Formeln den nach dem Claisen'schen Verfahren erhaltenen Verbindungen zukommt.

Vor einem derartigen Falle befand sich Claisen bei dem Methylpropylketon:

$$CH_3 . CH_2 . CH_2 . CO . CH_3;$$

dasselbe lieferte mit Amylnitrit und konzentrierter Salzsäure einen bei 48—51° schmelzenden Isonitroso-Körper[1]), der also entweder

$$CH_3 . CH_2 . CH_2 . CO . CH(NOH)$$

oder

$$CH_3 . CH_2 . C(NOH) . CO . CH_3$$

zusammengesetzt sein musste. Die aus Aethylacetessigester[2]) und salpetriger Säure entstehende Isonitroso-Verbindung, welche sicher die letztere Formel besitzt, zeigte den Schmelzpunkt 53—55°. Anscheinend lagen somit zwei verschiedene Körper vor. Da die Differenz der Schmelzpunkte jedoch nur gering ist, sah sich Claisen veranlasst, behufs schärferer Unterscheidung der fraglichen Substanzen, sein Isonitrosoketon mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin in das entsprechende Osazon resp. Glyoxim überzuführen, und die so erhaltenen Produkte mit den analogen Verbindungen aus dem vermeintlichen Isomeren zu vergleichen. Die folgende Tabelle enthält die zugehörigen Schmelzpunkte:

Isonitrosomethylpropylketon	Schmp.	Osazon	Glyoxim
von Claisen	48—51°	162—63°	168°
von V. Meyer	53—55°	166—68°[3])	170°[4])

Wenn auch die beobachteten Schmelzpunkts-Unterschiede nicht bedeutend sind und innerhalb der Grenze der Versuchsfehler liegen können, glaubte Claisen doch zwei isomere Isonitrosoketone vor sich zu haben, und demzufolge dem aus Methylpropylketon bereiteten die Formel:

$$CH_3 CH_2 . CH_2 . CO . CH(NOH)$$

[1]) Claisen u. Manasse, Berichte **22**, 528.
[2]) V. Meyer u. Züblin, Berichte **11**, 323.
[3]) v. Pechmann, Berichte **21**, 1414.
[4]) Schramm, Berichte **16**, 181.

zuschreiben zu dürfen, da »anderweitige Versuche ihm gezeigt hatten, dass die Methylgruppe sehr viel reaktionsfähiger sei und ihren Wasserstoff leichter austausche als die Methylengruppe«.

Eine der Einwirkung von Amylnitrit auf Ketone vollständig analoge Reaktion vollzieht sich nämlich ganz allgemein zwischen Ketonen und beliebigen organischen Säureestern unter dem kondensierenden Einflusse von Natriumäthylat. So giebt beispielsweise Aceton mit Essigester[1]) Acetylaceton:

$$CH_3 . CO . CH_3 + CH_3 . CO_2C_2H_5 = C_2H_5OH + CH_3 . CO . CH_2 . CO . CH_3$$

und mit Ameisensäureäthylester[2]) Oxymethylenaceton:

$$CH_3 . CO . CH_3 + HCOOC_2H_5 = C_2H_5OH + CH_3 . CO . CH : CHOH.$$

Bei der Ausdehnung dieser Reaktion auf Homologe des Acetons von der Zusammensetzung

$$R . CH_2 . CO . CH_3$$

machte sich auch hier die Frage geltend, an welcher Seite von der CO-Gruppe der Säureester seine Wirkung ausübe. Claisen hatte aber die Beobachtung gemacht, dass Ketone, bei welchem sich neben dem Carbonyl nur Methylengruppen befanden, bei weitem schwieriger reagierten, als solche, in denen eine Methylgruppe benachbart war. Schon hieraus schloss er, dass eine etwa vorhandene Methylgruppe stets den Angriffspunkt des Säureesters bilde, und es gelang ihm thatsächlich, diese Annahme in einem Falle experimentell zu beweisen.

Das aus Methylpropylketon und Essigester entstehende Diketon konnte eine der folgenden Formeln besitzen:

$$CH_3 . CH_2 . CH < \begin{matrix} CO . CH_3 \\ CO . CH_3 \end{matrix}$$

oder

$$CH_3 . CH_2 . CH_2 . CO . CH_2 . CO . CH_3.$$

Hatte es wirklich die letztere, so musste es sich identisch erweisen mit dem nach derselben Reaktion aus Buttersäureester und Aceton sich bildenden Körper, dem die fragliche Formel gemäss seiner Bildungsweise zukommt:

$$CH_3 . CH_2 . CH_2 . COO C_2H_5 + CH_3 . CO . CH_3 = C_2H_5OH + CH_3 . CH_2 . CH_2 . CO . CH_2 . CO . CH_3.$$

In der That erwiesen sich beide Substanzen als vollständig gleich[3]), sowohl in ihrem Siedepunkte, als auch in den Schmelz-

[1]) Claisen u. Ehrhardt, Berichte 22, 1009.
[2]) Claisen u. Stylos, Berichte 21, 1144.
[3]) Claisen, Berichte 22, 1016.

punkten der Kupfer- und der Benzolazo-Verbindungen, sodass hiernach ein Zweifel an ihrer Identität kaum noch zulässig ist.

Diese Thatsachen also bestimmten Claisen, bei der Nitrosierung des Methylpropylketons einen analogen Reaktionsverlauf anzunehmen und demgemäss dem Isonitrosomethylpropylketon die Konstitution

$$CH_3 . CH_2 . CH_2 . CO . CH(NOH)$$

zu geben.

Auf Anregung des Herrn Professor S. Gabriel unternahm ich es, letzteren Körper nach dem bei dem Isonitrosoaceton bereits angewandten Verfahren zu reduzieren. Das erhaltene salzsaure Amidomethylpropylketon, das also die Formel

$$CH_3 . CH_2 . CH_2 . CO . CH_2 . NH_2, HCl$$

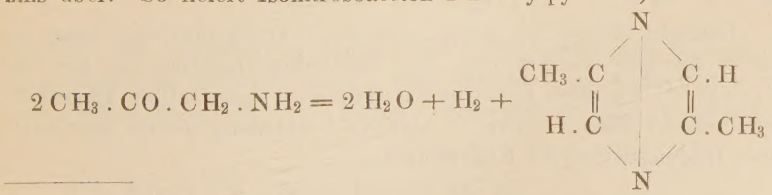
haben sollte, wurde mit dem Isomeren, das durch Reduktion des aus Aethylacetessigester[1]) erhaltenen Isonitroso-Körpers von Gabriel und Pinkus gewonnen war, verglichen. Die anfänglich beobachtete Differenz der Schmelzpunkte von ca. 20° schien der obigen Formel eine neue Stütze zu geben. Nachdem ich schon eine grössere Reihe von Derivaten des Amidoketons dargestellt hatte, ergab sich bei einer zufälligen Vergleichung der Schmelzpunkte und des Aussehens derselben mit den analogen Körpern[2]) aus dem angeblich Isomeren eine fast völlige Uebereinstimmung. Auch die salzsauren Salze zeigten nach nochmaligem Umkrystallisieren schliesslich den gleichen Schmelzpunkt.

War es schon nach diesen Resultaten höchst wahrscheinlich, dass das von mir reduzierte Isonitrosomethylpropylketon, entgegen der Claisen'schen Auffassung, die Konstitution

$$CH_3 . CH_2 . C(NOH) . CO . CH_3$$

habe, so gelang es noch, einen endgültigen Beweis auf experimentellem Wege zu führen, der die Strukturidentität der beiden auf verschiedenen Wegen erhaltenen Isonitroso-Verbindungen unzweifelhaft sicherstellte.

Die Isonitrosoketone gehen durch Reduktion und nachfolgende Oxydation unter Kondensation zweier Moleküle in Derivate des Pyrazins über. So liefert Isonitrosoaceton Dimethylpyrazin[3]):



$$2\,CH_3 . CO . CH_2 . NH_2 = 2\,H_2O + H_2 +$$

[1]) Gabriel u. Pinkus, Berichte 26, 2208.

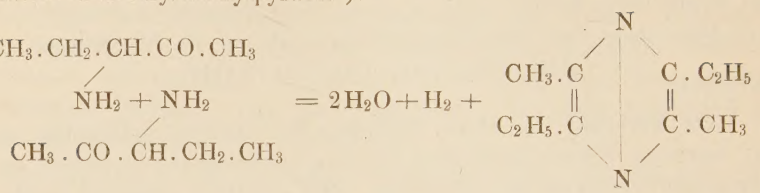
[2]) Gabriel u. Posner, Berichte 27, 1037.

[3]) Stoehr, Journ. f. prakt. Chem. 47, 464; Gabriel u. Pinkus, loc. cit.

Aus

$$CH_3 . CH_2 . C(NOH) . CO . CH_3$$

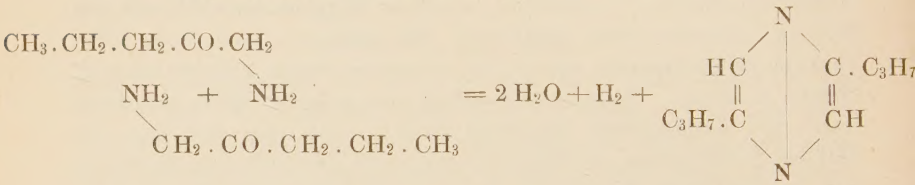
entsteht Dimethyldiäthylpyrazin[1]):



Die isomere Isonitroso-Verbindung

$$CH_3 . CH_2 . CH_2 . CO . CH(NOH)$$

würde zu Dipropylpyrazin führen:



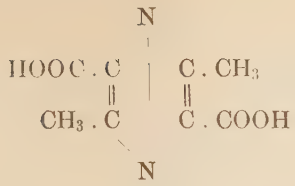
Diese beiden prozentisch gleich zusammengesetzten Pyrazine sollten sich bei der Oxydation unterscheiden: Während das erstere schliesslich Pyrazintetracarbonsäure[2]) liefern müsste, könnte aus dem letzteren nur Pyrazindicarbonsäure entstehen.

Von der Oxydation des erhaltenen alkylierten Pyrazins war also Aufschluss über die Konstitution des angewandten Isonitrosomethylpropylketons zu erwarten.

Bei dem Versuche, eine vollständige Oxydation der Seitenketten zu erzielen, wurde eine vierbasische Säure, anscheinend Pyrazintetracarbonsäure, erhalten und in Form ihres Silbersalzes isoliert, welches aber, wie die Analyse zeigte, noch mit einer durch unvollkommene Oxydation entstandenen kohlenstoffreicheren Säure verunreinigt war.

Dagegen gelang es durch vorsichtige Oxydation eine Säure in reinem Zustande zu gewinnen, die eine völlige Identität mit der von Wleugel[3]) aus dem Isonitrosoacetessigester dargestellten Dimethylpyrazindicarbonsäure aufwies. Letztere Verbindung besitzt aber nach ihrer Bildungsweise die Konstitution:

[1]) Treadwell, Berichte **14**, 1463.
[2]) Wolff, Berichte **20**, 429.
[3]) Wleugel, Berichte **15**, 1051.



Die Entstehung dieser Säure aus Dipropylpyrazin wäre undenkbar, aus Dimethyldiäthylpyrazin dagegen leicht erklärlich. Da somit Dimethyldiäthylpyrazin aus dem in Frage stehenden Isonitrosomethylpropylketon entstanden ist, so hat dieses die Zusammensetzung:

$$CH_3 . CH_2 . C(NOH) . CO . CH_3.$$

Im Anschluss an diese Versuche wurde nunmehr auch Methyläthylketon der Einwirkung von Amylnitrit und Salzsäure unterzogen. Die entstandene Verbindung zeigte den gleichen Schmelzpunkt wie das aus Methylacetessigester hergestellte Isonitrosomethyläthylketon[1]) und hat demnach wohl fraglos ebenfalls die Struktur:

$$CH_3 . C(NOH) . CO . CH_3 \text{ (nicht: } CH_3 . CH_2 . CO . CH(NOH)).$$

Als Ergebnis dieser Untersuchung lässt sich verallgemeinert der Satz aufstellen, dass bei der Einwirkung von Amylnitrit und Salzsäure resp. Natriumäthylat auf Ketone von der Formel $R . CH_2 . CO . CH_3$ der Säurerest nicht in die Methyl-, sondern vielmehr in die Methylengruppe trete. Claisen, der übrigens neuerdings selbst Zweifel an der Richtigkeit seiner Annahme geäussert[2]) hat, stützte seine Behauptung besonders auf den Verlauf der analogen Reaktion zwischen Methylpropylketon und Essigester, bei der er zu dem vorhin bereits erörterten Resultate gelangte.

Es erscheint jedoch nicht ausgeschlossen, dass die, hierbei für ihn beweisende, Uebereinstimmung von Schmelzpunkten nur zufälliger Natur ist, und die Reaktion doch zu einem Körper von der Formel

$$CH_3 . CH_2 . CH{<}\begin{matrix} CO . CH_3 \\ CO . CH_3 \end{matrix}$$

geführt hat, nachdem in jüngster Zeit Balbiano und Severini[3]) den Nachweis geliefert haben, dass das aus Methyläthylketon und Ameisensäureäthylester — wieder nach der gleichen Reaktion —

[1]) V. Meyer und Züblin, Berichte **11**, 322.

[2]) Claisen, Ann. **278**, 272; Berichte **27**, 1354.

[3]) Balbiano und Severini, Gazz. chim. Ital. 1893, 309; Berichte **25**, Ref. 943.

entstehende Oxymethylenmethyläthylketon nicht die von Claisen [1]) angenommene Zusammensetzung:

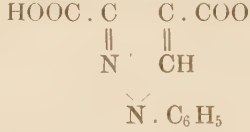
1. $CH_3 . CH_2 . CO . CH : CHOH$

besitzt, sondern

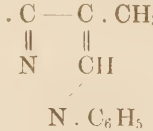
2. $CH_3 . C(CO . CH_3) = CHOH$

konstituiert ist.

Die Oxydation des aus dieser Verbindung mit Phenylhydrazin gewonnenen Pyrazolderivates führte zu einer 1-Phenyl-3-4-pyrazoldicarbonsäure,



die nur aus einem 1-Phenyl-3-4-dimethylpyrazol:



entstanden sein konnte.

Die Bildung des letzteren ist aber nur verständlich, wenn man dem Oxymethylenkörper die Formel 2, nicht 1, zuschreibt.

[1]) Claisen und Meyerowitz, Berichte **21**, 1148.

Experimenteller Teil.

Als Ausgangsmaterial diente von C. A. F. Kahlbaum bezogenes Methylpropylketon, das nach dem Claisen'schen Verfahren in Isonitrosomethylpropylketon, in einer Ausbeute bis zu 45 pCt. der Theorie, übergeführt wurde.

I. Reduktion des Isonitrosomethylpropylketons.

Zu einer Lösung von 58 g Zinnchlorür in 85 ccm konzentrierter Salzsäure (d = 1.19) werden allmählich 15 g Isonitrosomethylpropylketon unter fortwährendem Umschütteln gegeben, indem man mit dem Zusatz einer neuen Portion jedesmal bis zur vollständigen Lösung der vorhergehenden wartet. Da die Reaktion unter beträchtlicher Wärmeentwicklung verläuft, empfiehlt es sich, durch Kühlen mit Wasser die Temperatur auf ca. 20° zu halten. Die gelbbraune Lösung wird nunmehr mit granuliertem Zinn versetzt und einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, um das bei der Reduktion entstandene Zinntetrachlorid in Zinnbichlorid zurückzuverwandeln, das durch Schwefelwasserstoff in leichter filtrierbarer Form ausfällt; hierauf behandelt man, nach Verdünnen mit ca. 1¼ L Wasser, die heisse Lösung mit Schwefelwasserstoff und filtriert. Die entzinnte, ganz farblose Lösung wird zunächst über freiem Feuer auf ein Volumen von ca. 300 ccm abgedampft, bis Braunfärbung eine beginnende Zersetzung anzeigt, sodann durch Destillation im Vakuum bei 40—50° vollständig vom Wasser befreit. Hierbei erstarrt die Flüssigkeit schliesslich zu einer bräunlichen Krystallmasse. Man löst sie in heissem absoluten Alkohol, filtriert vom zurückbleibenden Salmiak ab und versetzt vorsichtig mit trockenem Aether; bei tüchtigem Reiben mit dem Glasstabe scheiden sich bald rein weisse Krystalle in reichlicher Menge ab, die abgesogen, mit kaltem Alkohol-Aether ausgewaschen und über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet werden.

Der Schmelzpunkt der Substanz wurde zuerst bei 131—134° gefunden. Nach nochmaligem Umkrystallisieren und Trocknen bei 100° jedoch sinterte sie von 143° und war bei 150° zu einer braunen Flüssigkeit geschmolzen. Der Körper ist in Wasser sehr leicht löslich, schwerer in absolutem Alkohol, aus dem er sich auch umkrystallisieren lässt. Fehling'sche Lösung wird langsam in der Kälte, rasch in der Wärme unter Auftreten des charakteristischen Pyrazingeruches reduziert. Mit Pikrinsäure, Goldchlorid und Platinchlorid entstehen in wässriger Lösung keine Fällungen, mit letzterem nur ein unbedeutender Niederschlag mit Platinsalmiak.

Die entstandene Verbindung ist augenscheinlich das salzsaure

$$C_2H_5 . C(NOH) . CO . CH_3 + 2SnCl_2 + 5HCl$$
$$= 2SnCl_4 + H_2O + C_2H_5 . CH(NH_2) . CO . CH_3, HCl.$$

Durch die Analyse zeigte sich jedoch noch die Anwesenheit von Salmiak.

1. 0.2227 g lieferten 0.2441 g AgCl.
2. 0.2138 g lieferten bei 21° und 767 mm 23.2 ccm N.

Ber. auf $C_5H_{12}NOCl$		Gefunden
Cl	25.8	27.1 pCt.
N	10.2	10.9 »

Nimmt man eine Verunreinigung von 3.8 pCt. Salmiak an, so berechnen sich:

Cl 27.2 pCt. N 10.8 pCt.,

Zahlen, die den gefundenen sehr nahe kommen.

2. Chloroplatinat des Amidomethylpropylketons.

Wie schon erwähnt, giebt die wässrige Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchlorid keine Abscheidung. Man verfährt deshalb wie folgt.

0.7 g Substanz werden in wenig absolutem Alkohol gelöst und mit 3 ccm einer 10prozentigen alkoholischen Platinchloridlösung versetzt. Nach dem Abfiltrieren des gefällten Platinsalmiaks fügt man noch 9 ccm der obigen Lösung und wasserfreien Aether, so lange eine Trübung entsteht, hinzu. Nach einiger Zeit scheiden sich rotgelbe, tafelförmige Krystalle ab, die bei 170° sich dunkel färben und bei 184° unter Schwärzung aufschäumen.

Analyse:

1. 0.2450 g lieferten 0.1778 g CO_2 und 0.0884 g H_2O.
2. 0.2595 g lieferten bei 21° und 761 mm 11.2 ccm N.
3. 0.2884 g lieferten 0.0912 g Pt.

Ber. auf $(C_5H_{12}NO)_2PtCl_6$		Gefunden
C	19.7	19.8 pCt.
H	3.9	4.0 »
N	4.6	4.9 »
Pt	31.8	31.6 »

3. Amidomethylpropylketon und Benzolsulfochlorid.

1 g salzsaures Salz wird in wässriger Lösung mit 2 g Benzolsulfochlorid versetzt, und Kalilauge unter Kühlung und fortwährendem Umschütteln tropfenweise hinzugegeben. Zuerst scheiden sich gelbliche halbfeste Massen ab, die bei weiterem Zusatz von Alkali in Lösung gehen. Beim Ansäuern der klaren Flüssigkeit fallen weisse Krystallflocken aus, die, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, in Nadeln erhalten werden, deren Schmelzpunkt bei 120--121° liegt.

Die Analyse bestätigte, dass das erwartete Benzolsulfoamidomethylpropylketon vorliegt:

$$C_6H_5 . SO_2 . NH . CH{<}\begin{matrix}C_2H_5\\CO . CH_3\end{matrix}.$$

1. 0.1929 g lieferten bei 24° und 760 mm 10.9 ccm N.
2. 0.1909 g lieferten 0.1902 g $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
N	5.8	6.3 pCt.
S	13.3	13.7 »

4. Amidomethylpropylketon und Rhodankalium.

1 Molekül salzsaures Amidoketon und 1 Molekül Rhodankalium werden in wässriger Lösung zusammengebracht und auf dem Wasserbade erhitzt. Nach Verlauf von ca. $1^1/_2$ Stunden erfüllt sich die anfangs rote, dann hellbraune Flüssigkeit mit einem gelblichen Krystallbrei, der abfiltriert und aus heissem Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert wird. Die Mutterlauge liefert beim Eindampfen zur Trockne und Ausziehen mit Wasser noch weitere Mengen Substanz. Die glänzend-weissen Blättchen bräunen sich, im Kapillarrohr erhitzt, bei 250° und sind bei 310° noch nicht geschmolzen.

Die Verbindung ist schwer in kaltem, leichter in warmem Wasser löslich, in heissem Alkohol, Eisessig, Holzgeist leicht, in Aether, Benzol, Ligroïn, Chloroform, Aceton, Essigester fast garnicht löslich. Die Lösung schmeckt intensiv und anhaltend bitter. Mit Platinchlorid

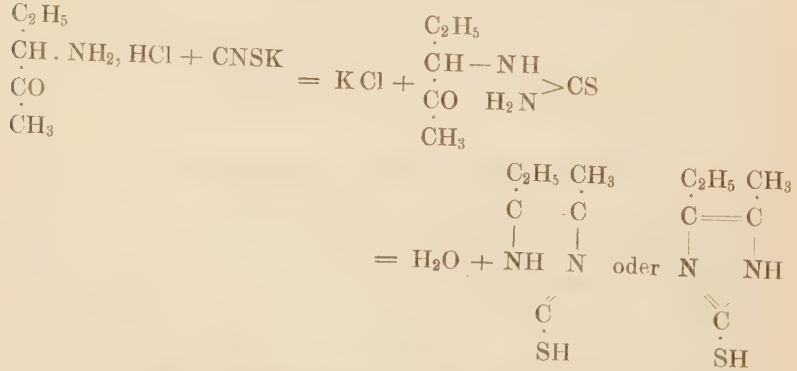
und Goldchlorid entstehen erst dunkelrote Färbungen, dann braune, schmierige Fällungen. Von sonstigen Metallsalzen geben in wässriger Lösung: Quecksilberchlorid und Zinkchlorid einen weissen, Silbernitrat einen gelblichen und Kupfersulfat einen blaugrünen Niederschlag.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung: $C_6H_{10}N_2S$.

1. 0.2157 g lieferten 0.4001 g CO_2 und 0.1399 g H_2O.
2. 0.2164 g lieferten bei 18° und 765 mm 36.5 ccm N.
3. 0.1615 g lieferten 0.2707 g $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
C	50.7	50.6 pCt.
H	7.0	7.2 »
N	19.7	19.6 »
S	22.6	23.0 »

Demnach ist die Reaktion so verlaufen, dass der zuerst gebildete Harnstoff unter Wasserabspaltung in ein Imidazol-Derivat, das Methyläthylimidazolylmercaptan übergegangen ist, für welches zwei Formeln möglich sind, unter denen sich eine Entscheidung ohne weiteres nicht treffen lässt:



Aus dieser Konstitutionsformel geht hervor, dass der Körper infolge der Anwesenheit einer Imid- und Hydrosulfür-Gruppe schwach basische und saure Eigenschaften in sich vereinigen kann; die Löslichkeit desselben in fixem Alkali und konzentrierter Salzsäure findet hierdurch seine Erklärung.

Durch oxydierende Mittel geht das Methyläthylimidazolylmercaptan unter Abspaltung der SH-Gruppe und Ersatz derselben durch Wasserstoff über in

5. Methyläthylimidazol.

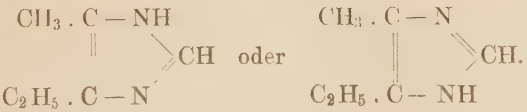
Während Gabriel und Pinkus bei der Oxydation des Methylimidazolylmercaptans verdünnte Salpetersäure mit Erfolg anwandten, erfuhr das Methyläthylimidazolylmercaptan beim Erwärmen mit Salpetersäure tiefergehende Zersetzung, sodass ein gelinderes Oxydationsmittel angebracht erschien.

Wurde der trockene Schwefelkörper mit Amylnitrit übergossen, so begann alsbald eine lebhafte Reaktion, die sich durch Aufschäumen und Entweichen von Stickoxyd kund gab, und nach einiger Zeit trat völlige Lösung ein. Nach dem Abdunsten des überschüssigen Amylnitrits hinterblieb ein Oel, in dem sich durch Auskochen mit Wasser die entstandene Schwefelsäure deutlich nachweisen liess. In verdünnter Salzsäure gelöst lieferte es mit Platinchlorid einen hellroten, mit Goldchlorid einen rein-gelben Niederschlag.

Da aber bei der Anwendung von Amylnitrit leicht Dunkelfärbung und Verharzung auftrat, wurde die Oxydation mit einer alkoholischen Lösung von Aethylnitrit vorgenommen.

1 g Schwefelkörper wird mit ca. 50 ccm etwa 25procentiger Aethylnitritlösung versetzt. Ist vollständige Lösung eingetreten, so erhitzt man am Rückflusskühler auf dem Wasserbade, bis der bittere Geschmack verschwunden ist und eine Probe der Flüssigkeit mit Goldchlorid einen hellgelben Niederschlag giebt. Nach Verdampfen des überschüssigen Aethylnitrits und Alkohols erhält man ein hellbraunes Oel. In verdünnter Salzsäure aufgenommen, liefert es ein Pikrat, das, aus Alkohol umkrystallisiert, in gelben Nadeln vom Schmelzpunkte 155 — 157° anschiesst. Versetzt man die heisse salzsaure Lösung der Base mit Goldchlorid, so scheidet sich beim Erkalten das Goldsalz in hellgelben, in kaltem Wasser ziemlich schwer löslichen Blättchen ab, die bei 162 — 166° schmelzen. Bei langsamen Verdunsten der wässrigen Lösung erhält man es in glänzenden, roten, lanzettlichen Krystallen.

Die Analyse bestätigte das erwartete Goldsalz des Methyläthylimidazols:

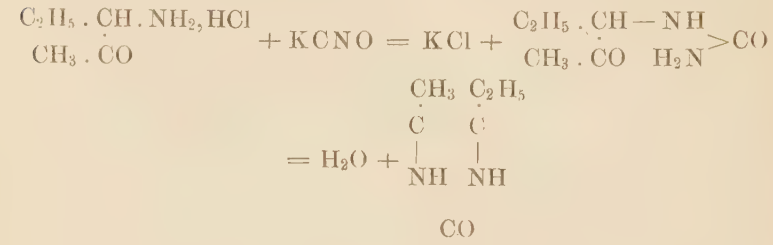


0.2164 g lieferten 0.0940 g Au.

Ber. auf $C_6H_{10}N_2, HCl, AuCl_3$	Gefunden
Au 43.8	43.4 pCt.

6. Amidomethylpropylketon und cyansaures Kalium.

Die Reaktion verläuft analog der mit Rhodankalium. Der intermediär gebildete Harnstoff geht unter Verlust eines Moleküles Wasser in Methyläthylimidazolon über:



Man erhält es auf folgende Weise:

Fügt man zu einer Lösung von 2 g salzsaurem Amidoketon 1.2 g cyansaures Kalium, so gesteht dieselbe alsbald zu einem Krystallbrei. Nach einigem Erwärmen auf dem Wasserbade filtriert man ab und krystallisiert die Verbindung mit Tierkohle aus Wasser um. Die weissen Nadeln schmelzen bei 270—71°, nachdem von ca. 240° Bräunung eingetreten ist. Der Körper ist in konzentrierter Kalilauge und Salzsäure leicht löslich, ebenso in heissem Alkohol, unlöslich dagegen in Aether. Mit Metallsalzen entstehen, ausser mit Zinkchlorid, keine Fällungen. Eisenchlorid giebt eine violette Farbenreaktion. Die wässrige Lösung reduziert Fehling'sche und neutrale Silber-Lösung bei gelindem Erwärmen.

Die Analyse bestätigte die Formel $C_6H_{10}N_2O$.

0.2055 g lieferten 0.4272 g CO_2 und 0.1519 g H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	57.1	56.7 pCt.
H	7.9	8.2 »

7. Ueberführung des Amidomethylpropylketons in das Pyrazin.

Die Pyrazine, früher die einzigen Produkte, die man bei der Reduktion der Isonitrosoketone, und nur mit schlechten Ausbeuten, erhalten hatte, entstehen nach Gabriel's Versuchen in reichlicher Menge, wenn man die mit Zinnchlorür reduzierte Verbindung in alkalischer Lösung mit einem Oxydationsmittel, am besten Quecksilberchlorid oder Kupfersulfat, behandelt. Nach seinen Angaben verfährt man so:

10 g Isonitrosomethylpropylketon werden mit 39 g Zinnchlorür und 56 ccm Salzsäure (d = 1.19) in der oben angegebenen Weise reduziert, die Lösung mit 100 ccm Wasser verdünnt und unter Kühlung mit 208 ccm 33prozentiger Kalilauge versetzt. Zu der klaren, braunen Flüssigkeit giebt man eine wässrige Lösung von 26 g Quecksilberchlorid, wobei sich Quecksilber sofort in fein verteiltem Zustande abscheidet, und treibt nach einigem Stehen das gebildete Pyrazin mit Wasserdampf ab. Das Destillat wird mit Stangen-Kali versetzt, ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Kali getrocknet, und das nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende Oel fraktioniert. Die Hauptmenge sott bei 211° (unkorr.) bei 744 mm. Die Ausbeute betrug im besten Falle 40 pCt. der Theorie.

Die Analysen stimmten genügend auf das erwartete Dimethyldiäthylpyrazin, wenn auch die Verunreinigung mit Spuren von Wasser, das bei der kleinen Menge des zur Verfügung stehenden Materials wohl nicht ganz zu entfernen war, die Resultate beeinträchtigte.

1. 0.1910 g lieferten 0.5087 g CO_2 und 0.1801 g H_2O.
2. 0.2445 g lieferten 0.6491 g CO_2 und 0.2169 g H_2O.
3. 0.1748 g lieferten bei 19° und 759 mm 26.5 ccm N.

	Berechnet	Gefunden	
C	73.1	72.6	72.4 pCt.
H	9.8	10.5	9.9 »
N	17.1	17.4	— »

Das Pyrazin besitzt einen stark an Kaffee erinnernden Geruch; es bläut Lakmus nicht und bildet mit Wasser leicht ein in weissen Krystallen sich abscheidendes Hydrat, das durch starke Kalilauge wieder zersetzt wird. Goldchlorid giebt ein gut krystallisierendes Salz. Mit Jodwismuthkalium-Lösung entsteht in verdünnter saurer Lösung eine hellrote krystallinische Fällung, desgleichen mit Platinchlorid in alkoholischer Lösung nach Zusatz von Aether. Mit Pikrinsäure erfolgt keine Ausscheidung.

Wie schon eingangs erwähnt ist und weiter unten noch experimentell nachgewiesen wird, sind die bisher beschriebenen Körper als identisch anzusehen mit den analogen von Gabriel und Posner aus dem, aus Aethylacetessigester entstehenden, Isonitrosomethylpropylketon dargestellten Verbindungen.

Beweisend hierfür war zunächst die fast völlige Uebereinstimmung der Schmelzpunkte, die aus nachstehender Tabelle zu ersehen ist.

		Gabriel und Posner
Amidomethylpropylketon:		
Salzsaures Salz	143—50°	150—51°
Platinsalz	184°	184°
Benzolsulfamidomethylpropylketon	120—21°	120°
Methyläthylimidazolylmercaptan	über 310°	über 320°
Methyläthylimidazol:		
Pikrat	155—57°	155—58°
Goldsalz	162—66°	162—67°
Methyläthylimidazolon	270—71°	270°

8. Versuche einer Oxydation des Dimethyldiäthylpyrazins zur Pyrazintetracarbonsäure.

Eine Lösung von 23 g Kaliumpermanganat (12 Mol.) in 1150 ccm destilliertem Wasser wurde mit 2 g Pyrazin (1 Mol.) versetzt und am Rückflusskühler im Wasserbade erhitzt. Nach ungefähr 18 Stunden war die Flüssigkeit nur noch schwach rot gefärbt. Die vom Braunstein abfiltrierte, alkalisch reagierende Lösung verdampft man zuerst über freiem Feuer bis auf ca. 200 ccm, dann auf dem Wasserbade auf ungefähr 40 ccm und versetzt nunmehr, nach Filtration von etwa noch ausgeschiedenem Braunstein, mit konzentrierter Salpetersäure, bis eine Vermehrung des sich zu Boden senkenden schweren, weissen Niederschlages nicht mehr eintritt. Letzterer, der wahrscheinlich ein saures Kaliumsalz der Tetracarbonsäure vorstellt, wird in heissem Wasser gelöst, die Flüssigkeit mit Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitratlösung vermischt. Die sich abscheidenden gelblichen Flocken (1.8 g) sind in Wasser fast unlöslich; sie zeigen keinen Schmelzpunkt, sondern zersetzen sich von 210° unter Schwärzung; auf Platinblech erhitzt, verpuffen sie lebhaft.

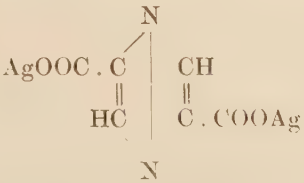
Analyse des Silbersalzes:

1. 0.2595 g lieferten 0.1536 g CO_2 und 0.0173 g H_2O.
2. 0.3399 g lieferten bei 20° und 758 mm 13.4 ccm N.
3. 0.3612 g lieferten 0.2156 g Ag.
4. 0.2524 g lieferten 0.1509 g Ag.

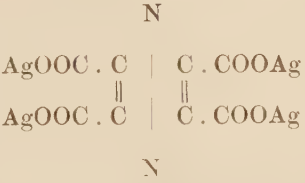
Die Silberbestimmungen, die wegen der Explosivität der Substanz durch Verglühen nicht vorgenommen werden konnten, mussten auf nassem Wege: Fällung der ammoniakalischen Lösung mit Schwefelwasserstoff und Reduktion des Schwefelsilbers im Wasserstoffstrome, ausgeführt werden.

Ber. auf $C_4N_2(COOAg)_4$		Gefunden		
C	14.0	16.1	—	pCt.
H	—	0.7	—	»
N	4.1	4.5	—	
Ag	63.2	59.7	59.8	»

Die Analyse ergiebt, dass jedenfalls das Silbersalz der Pyrazindicarbonsäure



nicht entstanden war, da die sich für dieselbe berechnenden Zahlen: C = 18.9 pCt., H = 0,5 pCt., N = 7.3 pCt., Ag = 56.5 pCt., mit den gefundenen garnicht in Einklang zu bringen sind, dass vielmehr die erwartete Verbindung:



freilich in verunreinigter Form vorliegt. Was die Art der Beimischung anbetrifft, so ist anzunehmen, dass ein Teil des Pyrazins vollständig verbrannt wurde, ein anderer nur eine unvollkommene Oxydation erlitt und so eine kohlenstoffreichere Säure, wahrscheinlich Dimethylpyrazindicarbonsäure, lieferte, während der Rest in obige Verbindung überging. Diese Annahme stützt sich sowohl auf die erhaltenen schlechten Ausbeuten, als besonders auf einen Versuch von Stöhr[1]), der bei der Oxydation des Aethyldimethylpyrazins leicht die Dimethylpyrazincarbonsäure, aber nur unter grossen Verlusten die Tricarbonsäure gewann. Letztere Beobachtung machte es auch in hohem Grade wahrscheinlich, dass man durch gelindere Oxydation von Dimethyl-

[1]) Stöhr, Journ. für prakt. Chem. **47**, 482, 490.

diäthylpyrazin mit grösserer Leichtigkeit zur Dimethylpyrazindicarbonsäure gelangen könne, die sich dann mit der von Wleugel aus dem Isonitrosoacetessigester dargestellten Säure identisch erweisen müsste.

9. Oxydation des Dimethyldiäthylpyrazins zur Dimethylpyrazindicarbonsäure.

4.5 g Pyrazin (1 Mol.) wurden in einer Lösung von 34.6 g Kaliumpermanganat (8 Mol.) in 1750 ccm Wasser im Wasserbade erhitzt. Nachdem schon nach 8 Stunden vollständige Entfärbung eingetreten war, wurde das Filtrat vom Braunstein auf ein kleines Volumen eingeengt und mit Salpetersäure angesäuert. Hierbei entstand im Gegensatz zu dem vorigen Versuche keine Abscheidung. Silbernitrat fällt aus der heissen Lösung ein amorphes, gelbliches, in Wasser unlösliches Salz. Dasselbe verkohlt, im Kapillarrohr erhitzt, ohne zu schmelzen, desgleichen auf dem Platinblech, ohne zu verpuffen.

Um aus der Substanz die freie Säure darzustellen, kann man zwei Wege einschlagen. Entweder wird das in Wasser fein aufgeschlemmte Salz heiss mit Schwefelwasserstoff entsilbert, oder die berechnete Menge Salzsäure hinzugesetzt. Das Filtrat vom Schwefelsilber resp. Chlorsilber darf man in beiden Fällen nicht auf dem Wasserbade eindampfen, da sonst unter Dunkelfärbung Harzbildung eintritt. Infolgedessen wird die Lösung im Vakuum bei 40 -50° konzentriert. Aus der schwach roten Flüssigkeit scheiden sich allmählich ebenso gefärbte Krystalle ab, die, aus heissem Wasser umkrystallisiert, in kleinen, prachtvoll ausgebildeten, rhombischen Prismen erhalten werden. Bisweilen fällt jedoch die Säure auch in langen Nadeln aus, die allmählich in die erstere Modifikation überzugehen scheinen, eine Beobachtung, die auch Wleugel an seiner Dimethylpyrazindicarbonsäure gemacht hat.

Die Analyse der lufttrockenen Verbindung ergab Zahlen, die auf die Formel:

$$C_4N_2(CH_3)_2(COOH)_2 + 2H_2O$$

stimmten.

1. 0.1507 g lieferten 0.2282 g CO_2 und 0.0718 g H_2O.
2. 0.1613 g lieferten bei 22° und 756 mm 17 ccm N.
3. 0.2199 g verloren bei 100° 0.0349 g H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	41.4	41.3 pCt.
H	5.2	5.3 »
N	12.1	11.9 »
H_2O	15.5	15.9 »

Die Wleugel'sche Säure krystallisiert gleichfalls mit 2 Molekülen Krystallwasser.

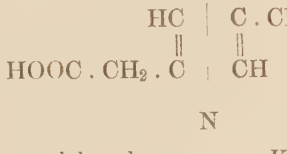
Eine Analyse des aus der Säure dargestellten Silbersalzes ergab:

0.2214 g lieferten 0.1160 g Ag.

Ber. auf $C_8H_6N_2O_4Ag_2$	Gefunden
Ag 52.7	52.4 pCt.

Im Kapillarrohr erhitzt, verliert die Säure bei 100° ihren Glanz, färbt sich rötlicher und schmilzt bei 175° unter Aufschäumen, während die Wleugel'sche den Schmelzpunkt 201° hat. Anscheinend war der erhaltenen Verbindung eine fremde Substanz beigemischt, die zwar in so geringer Menge vorhanden war, dass sie das Analysen-Resultat nicht wesentlich veränderte, die aber den Schmelzpunkt erniedrigte und auch die der Wleugel'schen Säure nicht zukommende Rotfärbung verursachte.

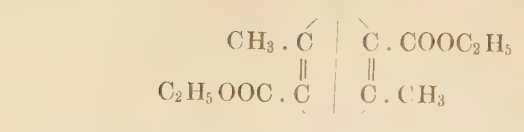
Da es aber vor allem darauf ankam, einen sicheren Identitätsnachweis der beiden Säuren zu liefern, so musste auch die Differenz der Schmelzpunkte beseitigt werden, weil sonst immerhin noch der Fall denkbar war, dass eine isomere Verbindung:



entstanden wäre, welche den ganzen Konstitutionsbeweis in Frage gestellt hätte.

Da die Substanz durch Umkrystallisieren sich nicht von der Verunreinigung befreien liess und immer rötlich gefärbt blieb, musste ein umständlicherer Weg zu ihrer Reindarstellung eingeschlagen werden.

10 g des direkt nach der Oxydation gewonnenen, fein gepulverten Silbersalzes werden mit 15 g Jodäthyl und 10 ccm trockenem Aether zwei Stunden im geschlossenen Rohr bei 100° erhitzt. Durch doppelte Umsetzung bildet sich Jodsilber und der Aethylester der Säure. Zur Gewinnung des letzteren wird der Rohrinhalt alsdann mit Aether extrahiert. Das nach dem Verdunsten desselben zurückbleibende Oel erstarrt bei starker Abkühlung bald zu einem Krystallkuchen, der auf Thon gestrichen und dann aus Alkohol umkrystallisiert wird. Die langen weissen, verfilzten Nadeln zeigten vollkommen den gleichen Schmelzpunkt, wie der Dimethylpyrazindicarbonsäurediäthylester von Wleugel:



und wurde, neben einander bestimmt, bei 86—87° gefunden.

Die Analyse bestätigte die Formel $C_{12}H_{16}N_2O_4$.

0.1448 g lieferten bei 26° und 747 mm 15.2 ccm N.

	Berechnet	Gefunden
N	11.1	11.4 pCt.

Der Ester wurde durch Verseifung in folgender Weise in die Säure zurückverwandelt.

1 g Substanz wird mit einer Auflösung von 0.8 g Kaliumhydroxyd in 2 ccm Wasser am Steigrohr bis zum Verschwinden des Oeles gekocht. Aus der erkalteten Lösung fällt Salzsäure ein weisses Krystallpulver, das aus heissem Wasser umkrystallisiert wird. Man erhält so ganz weisse, glänzende, rhombische Krystalle, die, ohne sich vorher zu verfärben, bei 197—200° unter Aufschäumen schmelzen. Eine Probe der nach den Wleugel'schen Angaben hergestellten Dimethylpyrazindicarbonsäure zeigte den Schmelzpunkt 199—200°.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten, wasserfreien Substanz bestätigte wieder die Formel $C_8H_8N_2O_4$.

0.1522 g lieferten 0.2710 g CO_2 und 0.0604 g H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	49.0	48.6 pCt.
H	4.1	4.4 »

Anhang.

Darstellung von Isonitrosomethyläthylketon.

Man verfährt nach der Claisen'schen Vorschrift und erhält aus Methyläthylketon, Amylnitrit und Salzsäure die Isonitrosoverbindung als braune Krystallmasse, aus der nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Aether feine weisse Nadeln resultieren, die bei 73—75° schmelzen. Den gleichen Schmelzpunkt zeigte das aus Methylacetessigester dargestellte Isonitrosomethyläthylketon,

$$CH_3 . CO . C(NOH) . CH_3$$

(V. Meyer: Schmp. 74°).

Eine Darstellungsweise des Diamidoacetons.

Diamidoaceton,

$$NH_2 . CH_2 . CO . CH_2 . NH_2,$$

ist in Form seiner Salze von Rügheimer [1]) entdeckt worden, der es durch Spaltung verschiedener Kondensationsprodukte des Hippursäureesters erhielt. Bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf letzteren Körper entstehen durch Zusammentritt zweier Moleküle hauptsächlich zwei Verbindungen,

$$C_{18}H_{14}N_2O_4 \text{ und } C_{18}H_{16}N_2O_5,$$

deren Bildungsweise und Konstitution aus folgenden Gleichungen ersichtlich ist:

1) $C_6H_5 . CO . NH . CH_2 . COOC_2H_5$
$+ C_2H_5OOC . CH_2 . NH . CO . C_6H_5$

$$= 2\,C_2H_5OH + \begin{array}{l} C_6H_5 . CO . NH . C{=}C(OH) \\ \qquad\qquad\quad | \quad | \\ (OH)C{=}C . NH . CO \\ \qquad\qquad\qquad\quad \dot{C}_6H_5 \end{array}$$

oder

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . CO . NH . CH{-}CO \\ \qquad\qquad\quad | \quad | \\ CO{-}CH . NH . CO \\ \qquad\qquad\quad \dot{C}_6H_5 \end{array}$$

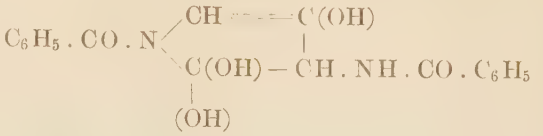
Dieser Körper $C_{18}H_{14}N_2O_4$ ist ein Abkömmling des Tetrols und als Dibenzamidodioxytetrol anzusprechen.

2) $C_6H_5 . CO . NH . CH_2 . COOC_2H_5$
$+ C_2H_5OOC . CH_2 . NH . CO . C_6H_5 + H_2O$

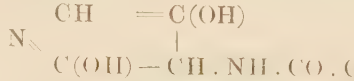
$$= 2C_2H_5OH + \begin{array}{l} C_6H_5 . CO . NH . CH_2 . \dot{C}O \\ HOOC . \dot{C}H . NH . CO . C_6H_5 \end{array}$$

[1]) Rügheimer, Berichte **21**, 3325; **22**, 114, 1954. Rügheimer und Mischel, Berichte **25**, 1562.

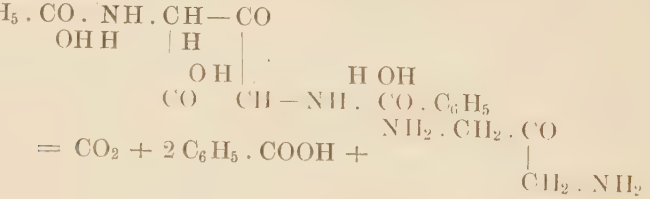
Die entstandene Verbindung, Hippurylhippursäure, soll sich aber, nach Rügheimer, gleich bei der Bildung in eine stabilere Form umlagern:



Beim Erhitzen verliert sie Benzoësäure, und es resultiert: Dioxybenzamidopyrrolin,



Alle diese drei Körper, Dibenzamidodioxytetrol, Hippurylhippursäure und Dioxybenzamidopyrrolin, spalten beim Kochen mit Säuren — Rügheimer wendet ein Gemisch gleicher Teile Schwefelsäure, Eisessig und Wasser an — unter Oeffnung des Ringes Benzoësäure und Kohlensäure ab und liefern ein Salz des Diamidoacetons. Der Verlauf der Reaktion ist z. B. bei dem Dibenzamidodioxytetrol folgender:



Auf anderem Wege haben Gabriel und Posner[1]) versucht zu demselben Körper zu gelangen. Durch Oxydation des aus Dichlorhydrin und Phtalimidkalium leicht darstellbaren Oxytrimethylenphtalimids[2]):

$$CHOH(CH_2 . N : C_8H_4O_2)_2$$

mittelst Chromsäure erhielten sie das Diphtalimidaceton.

$$CO(CH_2 . N : C_8H_4O_2)_2.$$

Die direkte Spaltung dieses Körpers in Phtalsäure und Diamidoaceton durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure scheiterte an seiner geringen Löslichkeit. Infolgedessen wurde er zunächst durch Behandeln mit verdünnter Kalilauge in die Phtalaminsäure:

$$CO(CH_2 . NH . CO . C_6H_4 . COOH)_2$$

übergeführt, die, in Salzsäure gelöst, beim Kochen Phtalsäure abspaltet. Die das salzsaure Diamidoaceton enthaltende Flüssigkeit

[1]) Gabriel und Posner, Berichte **27**, 1042.

[2]) Goedeckemeyer, Berichte **21**, 2689; Gabriel, Berichte **22**, 224.

lieferte, selbst beim Eindampfen im Vakuum, einen sehr dunkel gefärbten Rückstand, in dem sich zwar die Anwesenheit des Diamidoacetons durch Reaktionen nachweisen liess, der aber nicht in reinen Zustand gebracht werden konnte.

Ueberraschend leicht gelang es mir, das Diamidoaceton durch Reduktion des Diisonitrosoacetons in salzsaurer Zinnchlorür-Lösung darzustellen:

$$CH(NOH).CO.CH(NOH) + 8\,H = 2\,H_2O + NH_2.CH_2.CO.CH_2.NH_2.$$

Man erhält zuerst das in Salzsäure schwer lösliche Zinn-Doppelsalz von der Formel:

$$C_3H_8N_2O,\ 2\,HCl,\ SnCl_2,$$

das sich nach Behandlung mit Schwefelwasserstoff durch Umkrystallisieren aus Wasser in reines salzsaures Diamidoaceton überführen lässt.

Experimenteller Teil.

Das als Ausgangsmaterial für die folgenden Versuche dienende Diisonitrosoaceton [1]) wurde nach der Vorschrift von von Pechmann aus Acetondicarbonsäure mit Natriumnitrit in saurer Lösung hergestellt und das Rohprodukt weiter verarbeitet. Acetondicarbonsäure [2]) gewann ich, ebenfalls nach den Angaben von von Pechmann, durch Erhitzen von wasserfreier Citronensäure mit rauchender Schwefelsäure. Eine grössere Quantität der Säure verdanke ich der Liebenswürdigkeit der Höchster Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning.

Reduktion des Diisonitrosoacetons.

Zu einer Lösung von 135 g Zinnchlorür in 180 ccm Salzsäure (d = 1.19) werden allmählich in kleinen Portionen 11.6 g möglichst fein pulverisiertes Diisonitrosoaceton gegeben. Bei heftigem Schütteln tritt jedesmal vollständige Lösung ein unter starker Wärmeentwicklung, der man durch gute Kühlung vorbeugen muss, weil sonst das Diisonitrosoaceton leicht der Zersetzung anheimfällt, ohne in Reaktion getreten zu sein. Schon im Verlauf der Operation beginnen sich aus der gelben Lösung feine weisse Nadeln auszuscheiden, deren Menge immer zunimmt. Nach ungefähr 2 Tagen, während deren man die Flüssigkeit im Eisschrank aufbewahrt hat, ist die Krystallabscheidung beendet, man saugt ab und wäscht mit kalter konzentrierter Salzsäure aus.

Aus salzsäurehaltigem Wasser gewinnt man die Verbindung in derben Krystallen, die in Wasser leicht löslich sind, im Kapillarrohr

[1]) v. Pechmann, Berichte **19**, 2465.
[2]) v. Pechmann, Ann. **261**, 155.

erhitzt, bei 203° nach vorhergehender Schwärzung aufschäumen, und auf Platinblech verbrannt, einen weissen Rückstand von Zinnoxyd hinterlassen.

Die Analyse ergab:

1. 0.3152 g lieferten 0.1154 g CO_2 und 0.0873 g H_2O.
2. 0.3005 g lieferten bei 18° und 768 mm 20.5 ccm N.

Ber. auf $C_3H_8N_2O$, 2 HCl, $SnCl_2$		Gefunden
C	10.3	10.0 pCt.
H	2.9	3.1 »
N	8.0	8.0 »

Es liegt somit das Zinndoppelsalz aus einem Molekül salzsaurem Diamidoaceton und einem Molekül Zinnchlorür vor. Die Ausbeuten desselben aus 11.6 g Isonitrosoverbindung betrugen ca. 22 g, 66 pCt. der Theorie entsprechend.

Um aus dem Doppelsalz das freie salzsaure Diamidoaceton zu gewinnen, leitet man in die heisse Lösung von 20 g desselben in 250 ccm Wasser, die man mit ca. 15 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt hat, solange Schwefelwasserstoff, bis eine abfiltrierte Probe bei weiterem Einleiten klar bleibt. Die nunmehr vom Schwefelzinn getrennte wasserhelle Lösung wird im Vakuum bei 40 – 50° zur Trockne eingedunstet. (Man kann zwar auch zuerst das Eindampfen bei gewöhnlichem Druck vornehmen, jedoch ist das Endprodukt dann mehr gefärbt.) Es hinterbleibt eine hell gelbbraune Krystallkruste, die sich aber noch als etwas zinnhaltig erwies. Die Ausbeute aus 20 g Doppelsalz betrug 15 g unreiner Substanz.

Verschiedene Versuche, durch Abänderung der Konzentration, Temperatur und Säuremenge eine vollständige Entzinnung durch Schwefelwasserstoff herbeizuführen, hatten keinen Erfolg. Ein schon weniger aschehaltiges und auch sonst reineres Produkt erhält man durch fraktioniertes Ausfällen der wässrigen Lösung mit Alkohol.

Den einzigen Weg, um zu ganz zinnfreier Substanz zu gelangen, fand ich in der Umkrystallisation aus Wasser, einem Verfahren, das freilich mit grossen Verlusten verbunden ist, da das Salz in Wasser ungemein löslich ist. Aus der heissen, wässrigen, dick syrupösen Flüssigkeit scheiden sich beim Erkalten glänzende, rein weisse Krystalle ab, deren Menge man durch starke Abkühlung beträchtlich vermehren kann. Man saugt auf einem mit Kältemischung umgebenen Trichter rasch ab und wäscht mit eiskaltem Wasser aus. Aus der Mutterlauge können durch erneutes Eindampfen im Vakuum und Umkrystallisieren weitere Mengen Substanz gewonnen werden.

Bei langsamem Abkühlen etwas verdünnterer Lösungen erhält man leicht 3—4 cm lange, dicke Krystalle von prismatischer Form.

Im Kapillarrohr erhitzt, verkohlt die Substanz, ohne zu schmelzen.

Die Analyse der lufttrockenen Verbindung bestätigte, dass salzsaures Diamidoaceton mit einem Molekül Krystallwasser vorlag.

1. 0.2341 g lieferten 0.1714 g CO_2 und 0.1445 g H_2O.
2. 0.2115 g lieferten 0.3365 g AgCl.

Ber. auf $C_3H_8N_2O, 2HCl + H_2O$		Gefunden
C	20.1	20.0 pCt.
H	6.7	6.9 »
Cl	39.7	39.4 »

Rügheimer beschreibt das salzsaure Salz, das er allerdings durch Ausfällen der wässrigen Lösung mit Alkohol gereinigt hat, mit $1^1/_2$ Molekülen Wasser.

Zur weiteren Charakterisierung wurde das Pikrat dargestellt, indem man 1 g salzsaures Salz, in Wasser gelöst, in der Hitze mit einer heissen Lösung von 3 g Pikrinsäure versetzte. Beim Erkalten krystallisierte das Pikrat in prachtvollen glänzenden, langen gelben Nadeln (nach Rügheimer braun-gelbe Nadeln) aus, die in kaltem Wasser schwer löslich sind und, im Kapillarrohr erhitzt, von ca. 180° allmählich verkohlen, ohne zu schmelzen. Auf dem Platinblech erhitzt, verknistern die Krystelle und verlieren ihren Glanz, ein Zeichen, dass sie Krystallwasser enthalten; doch war eine Bestimmung desselben unmöglich, da der Körper bei 100° unverändert bleibt, bei höherer Temperatur es aber nicht verliert, ohne sich zu zersetzen.

Analyse:

1. 0.2624 g lieferten 0.3068 g CO_2 und 0.0750 g H_2O.
2. 0.2079 g lieferten 0.2429 g CO_2 und 0.0654 g H_2O.
3. 0.1907 g lieferten bei 24° und 758 mm 33.7 ccm N.

Berechnet auf $C_3H_8N_2O + 2\,C_6H_2(NO_2)_3(OH) + H_2O$		Gefunden
C	31.9	31.9, 31.9 pCt.
H	2·8	3.2, 3.5 »
N	19.9	19.8, — »

Diamidoaceton und Fehling'sche Lösung.

Salzsaures Diamidoaceton reduziert Fehling'sche Lösung schon in der Kälte, beim Erhitzen wird die rotgelbe Fällung tief braunschwarz. Da dies schwerlich Kupferoxydul sein kann, wurde der Niederschlag einer, vorläufig nur qualitativen, Untersuchung unter-

zogen und zu diesem Zwecke abfiltriert, mit Wasser bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen und über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Wird das lockere, fast schwarze Pulver in einem trockenen Reagenzglase erhitzt, so spaltet sich Wasser ab, das sich an den Wandungen des Gefässes kondensiert. Gleichzeitig tritt eine Entwickelung von Ammoniak auf, das sich durch Geruch, Bläuen von Lakmus unzweifelhaft nachweisen lässt. Bringt man das so erhitzte Pulver mit der Luft in Berührung, indem man es beispielsweise auf ein Uhrglas ausschüttet, so verglimmt es nach und nach — wie pyrophorisches Eisen — und verwandelt sich in eine blauschwarze Substanz, die allem Anscheine nach Kupferoxyd darstellt.

Eine eingehendere quantitative Untersuchung dieses merkwürdigen Körpers ist noch nicht erfolgt. Eine Kupferbestimmung ergab ca. 55 pCt. Cu, während Kupferoxydul 88.8 pCt. Cu enthält.

Diamidoaceton und salpetrige Säure.

Es war anzunehmen, dass salpetrige Säure auf Diamidoaceton, wie gewöhnlich bei Aminen der Fettreihe, durch Austausch der Amido- gegen die Hydroxyl-Gruppe wirken würde, sodass man zum Dioxyaceton kommen musste:

$$\begin{array}{lcl} CH_2 \cdot NH_2 & & CH_2OH \\ | & & | \\ CO & + 2\,NOOH = 2\,N_2 + 2\,H_2O + & CO \\ | & & | \\ CH_2 \cdot NH_2 & & CH_2OH \end{array}$$

Dieser Körper ist durch gemässigte Oxydation des Glycerins von E. Fischer und Tafel[1]), aber stets in Begleitung des nebenher entstehenden Glycerinaldehydes

$$CH_2OH \cdot CHOH \cdot CHO$$

erhalten, in freiem Zustande jedoch nicht isoliert worden. Es erschien nicht unmöglich, vermittelst der neuen Bildungsweise, bei der das Entstehen des Glycerinaldehydes ausgeschlossen war, das Dioxyaceton in reiner Form zu gewinnen. Dieser Versuch gelang nicht, wohl aber konnte man die Anwesenheit des Dioxyacetons in der wässerigen Lösung mit Sicherheit nachweisen. Man verfährt in folgender Weise:

2.53 g salzsaures Diamidoaceton werden in wässriger Lösung mit 4.62 g in Wasser sehr fein aufgeschlemmten Silbernitrit versetzt. Von dem sich sofort ausscheidenden Chlorsilber filtriert man ab; als-

[1]) E. Fischer u. Tafel, Berichte **20**, 1089; **21**, 2634; **22**, 106.

bald beginnt eine lebhafte Stickstoffentwickelung, und man thut gut, die sich stark erwärmende Flüssigkeit zu kühlen. Findet in der Kälte kein Aufsteigen von Gasblasen mehr statt, so erwärmt man gelinde auf dem Wasserbade, bis die Reaktion beendet ist.

Die gelbliche, neutrale, weder Salzsäure noch Silber enthaltende Flüssigkeit reduziert Fehling'sche Lösung. Ueber Schwefelsäure verdunstet, hinterbleibt eine, Fehling'sche Lösung noch immer reduzierende, braune, harzige, sehr hygroskopische Masse.

Von einer Isolierung des Dioxyacetons musste deshalb abgesehen werden.

Um jedoch wenigstens ein wohlcharakterisiertes Derivat desselben zu erhalten, wurde die wässrige Lösung mit der berechneten Menge Phenylhydrazin (2 Mol.) in essigsaurer Lösung versetzt. Nach kurzer Zeit trübt sich die klare Flüssigkeit, und es beginnt die Abscheidung gelbbrauner Krystalle, die nach ca. 2 Tagen beendet ist. Aus Benzol umkrystallisiert, resultieren gelbe glänzende Blättchen, die bei 131° zu einer braunen Flüssigkeit schmelzen, welche sich bei ca. 170° zersetzt.

Die Verbindung ist offenbar identisch mit dem von E. Fischer aus Dioxyaceton dargestellten Osazon:

$$\begin{array}{l} CH_2\,OH \\ | \\ C = N\,.\,NH\,.\,C_6H_5 \\ | \\ CH = N\,.\,NH\,.\,C_6H_5 \end{array}$$

wie aus dem gleichen Schmelzpunkt (E. Fischer: 131°, Zersetzungspunkt 165°) und der Analyse hervorgeht.

0.1590 g lieferten bei 27° und 757 mm 30 ccm N.

Ber. auf $C_{15}H_{16}N_4O$		Gefunden
N	20.9	20.7 pCt.

Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit wurde im I. chemischen Universitätslaboratorium zu Berlin im Wintersemester 1893/94 begonnen und ebendaselbst im Sommersemester 1894 zu Ende geführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle dem Leiter des Instituts, Herrn Prof. Dr. E. Fischer, für sein liebenswürdiges Entgegenkommen meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Insbesondere danke ich Herrn Prof. Dr. S. Gabriel herzlich für die gütige Unterstützung, die er mir bei meinen Untersuchungen in stetem Wohlwollen hat zu Teil werden lassen.

Thesen.

I.

Für Erfindungen, welche die Herstellung von Stoffen auf chemischem Wege betreffen, ist die Patentierung der Verfahren zur Herstellung der Stoffe zweckmässiger als die der Stoffe selbst.

II.

Die Diazobenzolsäure besitzt die Konstitution: $C_6H_5 . NH . NO_2$.

III.

Diazo- und Isodiazo-Verbindungen sind als strukturisomer zu betrachten.

Vita.

Natus sum, Georgius Kalischer, Berolinensis, die V mensis Junii a. h. s. LXXIII patre Adolpho, quem morte mihi ereptum lugeo, matre Clara, e gente Frank, quam superstitem esse gaudeo. Fidem profiteor evangelicam.

Primis litterarum rudimentis domi imbutus gymnasium Berolinense, quod dicitur »zum grauen Kloster«, per novem annos frequentavi ibique vere anni LXXXXI maturitatis testimonium adeptus sum.

Deinde per septem semestria in universitatibus Berolinensi et Heidelbergensi studiis me dedi chemicis, physicis, botanicis, philosophicis.

Docuerunt me viri illustrissimi:

Auwers, E. Fischer, Freund, Gabriel, Gattermann, A. G. de Hofmann (†), Jacobson, Jannasch, Kossel, Kundt (†), Landolt, Lasson, V. Meyer, Paulsen, Pringsheim, Rawitz, Schwendener.

Exercitationibus chemicis et physicis in laboratoriis interfui virorum praeclarissimorum:

E. Fischer, Landolt, V. Meyer, Quincke.

Quibus omnibus viris optime de me meritis gratias ago semperque habebo quam maximas.